

明 細 書

排気ガス処理方法及び処理装置

技術分野

- [0001] 本発明は、排気ガス処理方法及び処理装置に関する。さらに詳しくは、非熱プラズマを用いて排気ガスに含まれる窒素酸化物(NO_x)等の被処理成分を有効に処理できる排気ガス処理方法及び処理装置に関する。

背景技術

- [0002] 内燃機関、ボイラ、ガスタービン等の燃焼装置で発生した燃焼ガスを排気系を経由して排出する際における排気ガスの規制強化に伴い、燃料の組成改善、あるいは排気ガスの燃焼装置への再循環、燃焼自体の改善等の燃焼装置側の改良がなされる一方で、上記燃焼装置から排出される排気ガス中の有害成分あるいは被処理成分を、乾式触媒処理装置を用いて除去処理することが行われている。
- [0003] 一方、排気ガス浄化、窒素酸化物(NO_x)処理方法の一つとして、電子温度が極端に高く、ガス温度は低い、非熱プラズマを用いた研究が進められており、排気ガスを非熱プラズマリアクタに流し、その中に含まれる窒素酸化物の大部分を占める一酸化窒素(NO)を、アンモニアガスと反応させて硝酸アンモニウム微粒子に変換し、電気集じん装置で回収するPPCP方式(PulseCoronaInducedPlasma Chemical Process、パルスコロナ励起プラズマ化学プロセス法)あるいは、アンモニアは使用せず、ほぼ完全に二酸化窒素(NO_2)に酸化し、別に設置された湿式化学プロセス装置で窒素(N_2)と水に還元するハイブリッド法(下記特許文献1)が提案されている。
- [0004] また、一般的に排気ガスの濃度は低い場合が多く、プラズマによりこれを高効率に処理するためには単位濃度、単位流量あたりのエネルギー投入量が極めて大きくなり、運転コストが高くなる。そのため、一度吸着剤に被処理成分を吸着させ、プラズマにより脱着し、濃縮する技術が提案されている(下記特許文献2〜3)。
- [0005] 特許文献1:特開2000-117049号公報
特許文献2:特開平11-114351号公報
特許文献3:特開2001-300257号公報

しかし、従来の排気ガス処理装置をボイラ、ガスタービン等の固定燃焼装置あるいはディーゼル自動車等移動燃焼装置に適用する場合、効率が比較的低い、コストがかかる、大量の水を必要とする、装置が大型化する等の理由から、特許文献1に開示されている湿式ではなく、できる限り乾式の処理装置を使用することが望ましい。

[0006] また乾式選択触媒還元(SCR)法等の触媒による処理法においては、触媒自体には貴金属を含み比較的高価で、埋蔵量も限られており、寿命も比較的に短く、燃料中の硫黄による被毒の問題や、目詰まりによる背圧上昇による燃焼器性能低下等の問題があり、できればなくすことが望ましい。

[0007] またいわゆるディーゼルエンジンにおいては、軽油を燃料とし、高圧縮による自己着火が行われ、排気ガスには多量の酸素が含まれており、ガソリン自動車等用に利用され広く使用されている三元触媒の使用が困難である。

[0008] また、SCR法及びPPCP法等では触媒やプラズマと併用して、通常、アンモニア等がNO_x処理に使用されるが、取り扱いが困難で、人体に有害であり、装置からの漏れや未反応分のアンモニアガスが大気中に放出される危険性があり、使用しない方法が望ましい。

[0009] さらに、PPCP法においては、可燃性の硫酸アンモニウムの微粒子が大量に発生するので、ディーゼル自動車等移動燃焼装置に適用する場合、その回収処理インフラの問題等制約が多い。

[0010] 一般に燃焼装置等からの排気ガス中には、通常2〜10%程度の体積濃度の酸素が含まれている。このようなガスをプラズマリアクタに流し、プラズマを印加するだけでは、燃焼ガス中に含まれるNOがNO₂へ酸化されるだけで、NO_x(=NO+NO₂)自体はほとんど減少せず、公害の処理にはならない。発生したNO₂を除去するためには、必ずハイブリッド法、PPCP法等の付加的な処理が必要となるという課題があった。

[0011] また前記特許文献2の方法は、NO_x等を対象にして酸素(O₂)を含むプラズマで脱着を行おうとすると、脱着量が低く効率が低いという課題があった。また、脱着したガスを処理する手段として、揮発性有機化合物(VOCs)等の可燃性のガスの場合、引火燃焼処理することが考えられるが、不燃性のガスの場合、その処理方法も確立されていないという課題があった。

- [0012] また前記特許文献3の方法は、排気ガスを一旦冷却し、排気ガスに含まれる有害ガスを吸着剤に吸着しこれを排ガス中に発生させたプラズマにより直接分解するが、被処理成分の脱着処理及び吸着剤の再生処理がなされておらず、チソプラズマを使用していないため、処理効率は高くなく、吸着剤の長期使用にも問題があった。

発明の開示

- [0013] 本発明は、前記従来の問題を解決するため、窒素ガスを用いて電離しプラズマ化することにより活性度を高め、この性質を有効に利用し、吸着、窒素を主成分とするプラズマ脱着と窒素プラズマ処理を組み合わせ、酸素を含む排気ガス中の被処理成分除去処理を有効にできる排気ガス処理方法及び処理装置を提供する。
- [0014] 本発明の排気ガス処理方法は、排気ガス中の被処理成分を吸着剤に吸着させる工程と、その後、酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスを前記吸着剤に流入させる工程と、前記吸着剤に非熱プラズマを印加する工程を含む排気ガス処理方法であって、前記排気ガス中の被処理成分を吸着剤に吸着後、前記窒素ガスを吸着剤に流し、放電を発生させ前記窒素ガスの非熱プラズマを吸着剤に印加し、被処理成分の脱着処理及び吸着剤の再生を行うことを特徴とする。
- [0015] 本発明の排気ガス処理装置は、排気ガス中の被処理成分を吸着剤に吸着させる吸着部と、酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスを吸着剤に流入させるガス流路と、前記吸着剤に非熱プラズマを印加するリアクタを含む排気ガス処理装置であって、前記排気ガス中の被処理成分を吸着剤に吸着し、前記窒素ガスを吸着剤の存在する流路に流し、放電を発生させ前記窒素ガスの非熱プラズマを吸着剤に印加し、前記被処理成分の脱着処理及び吸着剤を再生する手段を含むことを特徴とする。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明の吸着脱着による排気ガス処理方法の一実施形態を模式的に示す模式図である。
- [図2]本発明のプラズマ排気ガス処理方法の一実施形態を模式的に示す模式図である。
- [図3]本発明の排気ガス処理装置の一実施形態を模式的に示す模式図である。

[図4]本発明の排気ガス処理装置の一実施形態における排気ガスと窒素ガスが切り替えられた状態を模式的に示す模式図である。

[図5]本発明の排気ガス処理装置の別の実施形態におけるハニカム吸着剤ロータを備えた状態の模式図である。

[図6]本発明の排気ガス処理装置の別の実施形態における排気ガス循環処理装置を備えた状態の模式図である。

[図7]本発明の実施例における排気ガス処理装置の各種測定を行うための全体概要構成図である。

[図8]本発明の実施例におけるプラズマ印加用電源の回路図の概要図である。

[図9]本発明の実施例における吸着時の吸着剤出口での、NOの濃度と経過時間の関係を示すグラフである。

[図10]本発明の実施例における空気プラズマ及び窒素プラズマ脱着時の、吸着剤出口での、NO及びNO_xの濃度と経過時間の関係を示すグラフである。

[図11]本発明の実施例における窒素プラズマ脱着後に、プラズマ処理を行い、リアクタの出口での、NO_xの濃度と経過時間の関係を示すグラフである。

[図12]本発明の実施例における排気ガス処理装置内の空気プラズマ発生電極に掛かる印加電圧と、その際に流れる電流及び瞬時電力を示したグラフである。

[図13]本発明の実施例における排気ガス処理装置内の窒素プラズマ発生電極に掛かる印加電圧と、その際に流れる電流及び瞬時電力を示したグラフである。

[図14]本発明の実施例におけるプラズマ処理を行った際の、SEDとNO_xの除去率の関係を示すグラフである。

[図15]本発明の実施例におけるプラズマ処理を行った際の、酸素濃度とNO_x減少量、酸素濃度とNO減少量、酸素濃度とNO₂増加量の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 本発明は、排気ガスに含まれる窒素酸化物(NO_x)等の被処理成分を吸着剤に吸着(吸収とも言う)させ、被処理成分の脱着(脱離とも言う)を、窒素ガスを主成分とするプラズマにより急速かつ高効率に行う。これにより被処理成分を高濃度化すると同時に、吸着剤の再生を行う排気ガス処理方法、ならびにその下流でさらに、窒素ガスを

主成分とするプラズマにより、排気ガスに含まれる窒素酸化物(NO_x)等の被処理成分を高効率に除去して大気中に排出する排気ガス処理方法、ならびに以上の技術を利用し、吸着剤の切り替え、排気ガスの循環処理を行い、高効率、省エネルギーな排気ガス処理方法と装置を提供できる。

[0018] 本発明は、以下の方法又は装置を提供することで、高効率かつ省エネルギーで排気ガスを処理し、地球環境の保全に資するものである。

[0019] 本発明において用いる「非熱プラズマ」とは、ガス温度が通常の気体の燃焼温度(700～1000℃程度)より相当低い電離状態のプラズマをいい、通常300℃以下のプラズマをいう。特に好ましい条件は、温度:100℃以下、圧力:大気圧程度、相対湿度:60%以下、印加電圧:1～50kV、ピーク電流1～100Aの範囲である。

[0020] 本発明では、ガス中の被処理成分を吸着剤に吸着させる工程と、酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスを吸着剤に流入させる工程、及び前記吸着剤に非熱プラズマを印加する工程を備え、ガス中の被処理成分を吸着剤に吸着後、前記窒素ガスを吸着剤の存在する流路に流し、放電を発生させ前記窒素ガスの非熱プラズマを吸着剤に印加し、被処理成分の脱着(脱離ともいう)処理、吸着剤の再生を行う(第1の発明と呼ぶことがある)。

[0021] 前記処理後に、下流又は一体化して配置された、非熱プラズマリアクタにより前記窒素ガスのプラズマを脱着した被処理成分に印加し除去する工程をさらに備えても良い(第2の発明と呼ぶことがある)。

[0022] 前記吸着剤は、平均細孔直径0.1～5 nmのゼオライトであることが好ましい。

[0023] 前記ガスが燃焼排気ガスであり、その被処理成分が、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_5 、 SO_2 、 SO_3 、揮発性有機化合物(VOCs)、ダイオキシン類に代表される環境汚染物質、炭化水素、 CO 、 CO_2 及び水蒸気(H_2O)から選ばれる少なくとも一つが好ましい。例えば NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_5 等の窒素酸化物(NO_x)は窒素ガス(N_2)に還元できる。また、 SO_2 、 SO_3 等の硫酸化物(SO_x)、炭化水素、 CO 、 CO_2 、トルエン、ベンゼン、キシレン等の揮発性有機化合物(VOCs)や、ダイオキシン類、ハロゲン化芳香族物質、高縮合度芳香族炭化水素等の環境汚染物質は、無害な物質に分解又は変換できる。

[0024] 前記酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスは、ディーゼルエンジンか

ら排出される排ガスの一部とすることもできる。この場合は、ディーゼルエンジンから排出される排ガスを有効利用できる。

[0025] 前記窒素ガスのプラズマガス温度が1000K以下が好ましい。温度の下限値はとくになく、室温(27℃)はもちろん可能で、-100℃でも-200℃でも実施可能である。

[0026] 前記プラズマを印加する工程は、交流又は直流電圧によるパルス放電方式、無声放電方式、コロナ放電方式、沿面放電方式、バリア放電方式、ハニカム放電方式、ペレット充填層放電方式、又はこれらの結合を用いるのが好ましい。

[0027] 前記プラズマを印加する工程は、交流又は直流電圧によるアーク放電方式、誘導結合型放電方式、容量結合型放電方式、マイクロ波励起放電方式、レーザ誘起放電方式、電子線誘起放電方式、粒子線誘起放電方式、又はこれらの結合を用いるのが好ましい。

[0028] 前記吸着剤内部、又はプラズマリアクタ内部、又はその下流のうち、少なくとも一個所に、触媒が配置されているのが好ましい。

[0029] 本発明の装置は、吸着剤プラズマリアクタ及び被処理成分除去プラズマリアクタがガス流入口から排気口に向かい直列に配置された流路を複数準備し、切り替えできるように配置する。排気ガスを上流より導入し、その中の被処理成分を吸着剤に吸着させる。その後、流路の切り替えを行い、純度90vol%以上の窒素ガスを吸着後の吸着剤に流し、脱着、再生させる。脱着後の吸着剤は新たに排気ガスの吸着に利用する。放出されたNO_x等の被処理成分は高濃度化され、下流に配置された被処理成分除去プラズマリアクタを用いて低いエネルギーで除去処理される。以上の性能をもつ乾式の排気ガス処理装置(第3の発明と呼ぶことがある)である。

[0030] 前記流路の切り替え方式が、弁切り替え方式又は回転式ロータ方式であることが好ましい。

[0031] 前記被処理成分の脱着、無害化処理時の流路が、ガス循環式(EGR)であることが好ましい。吸着された有害成分を脱着させ、再度燃焼器内に導入し、無害化することも可能である。

[0032] 前記排気ガス処理装置自体に、ガス圧力を変化させて大気圧以下あるいは以上に変化させて、吸着及び脱着を促進することのできる排気装置をさらに備えたことが好

ましい。

- [0033] 前記排気ガス処理装置自体に、排気ガス又は窒素ガスを加熱又は冷却して、吸着及び脱着を促進することのできる装置をさらに備えたことが好ましい。
- [0034] 前記排気ガス処理装置自体に、排気ガス中の酸素濃度センサ等のガス計測装置をさらに備えたことが好ましい。
- [0035] 前記排気ガス処理装置自体に、排気ガス中のエアロゾル及び微粒子捕集装置をさらに備えたことが好ましい。
- [0036] 前記排気ガス処理装置自体に、排気ガス又は窒素ガスの湿度調整手段をさらに備えたことが好ましい。
- [0037] 本発明の装置は、ディーゼルエンジン、ボイラ、ガスタービン、焼却炉等の燃焼システムの中に設置して使用できる。
- [0038] 本発明方法及び装置においては、非熱プラズマを吸着剤に印加し、被処理成分の脱着処理した後、下流で窒素プラズマによる被処理成分の除去を行うのが好ましい。
- [0039] 以下、図面を参照して、本発明の排気ガス処理装置の実施形態について詳細に説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、発明者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加え得るものである。
- [0040] 本発明では、排気ガスに含まれるNO_x等の被処理成分を吸着剤に吸収させ、吸着後、被処理成分の脱着を窒素を主成分とするプラズマにより高効率に行い、吸着剤の再生を行い、被処理成分を高濃度化する方法(第1の発明)、さらにその下流で、窒素を主成分とするプラズマにより排気ガス中の被処理成分を高効率に除去して大気中に排出する排気ガス浄化方法(第2の発明)、及び、以上の技術を応用し、吸着剤の切り替え、排気ガスの再循環を行うことで排気ガス処理を高効率、省エネルギーに行う排気ガス処理装置(第3の発明)に関する。
- [0041] 図1は第1の発明の実施形態の一例で、石英管1の両端部をシリコンゴム栓2, 3で封止した反応器を用い、左上の供給口4より流入した排気ガスa中の被処理成分を、反応器の内部に設置したペレット状吸着剤5に長時間吸着除去させ、排出する。吸着後、窒素ガスを流入させ、反応器の内部に設置した放電線6と反応器の外側周囲

に設置した銅網電極7間に電源8から高電圧パルス電圧を印加する。これによりプラズマを発生させ、吸着剤にプラズマを印加し、排気ガスの短時間脱着及び吸着剤の再生を行う。処理されたガスbは排出口9より排出される。反応器の石英管1の内直径20mm、外直径26mm、石英管全長450mm、ペレット及び銅網電極の長さは56mmであった。

- [0042] 吸着剤は被処理成分を有効に吸収し、脱着可能であれば種類を問わないが、平均細孔直径1.0〜5nmのゼオライト、活性炭、アルミナ、コージェライト、ポリエステル繊維を好適例として挙げることができる。また、導電性はできるだけ低いことが望ましく、誘電率は高い方が強力なプラズマが発生できるため好ましい。また形状は、ペレット状もしくは流動圧力損失を少なくするためにハニカム状のものであることが好ましい。
- [0043] 図2は脱着させた被処理成分を窒素プラズマで分解するための被処理成分除去プラズマリアクタの模式図であり、図1の吸着剤プラズマリアクタ及びその下流に位置する図2の被処理成分除去プラズマリアクタにより、第2の発明の一例が構成される。図1と同一の符号は同一物を示すので説明を省略する。図2では左上より流入した被処理成分を含む脱着ガスを、放電線と同網電極間に高電圧パルス電圧を印加し、プラズマを発生させ、被処理成分の除去処理を行う。排気ガス中の被処理成分が一酸化窒素(NO)である場合には、窒素プラズマにより形成された窒素ラジカルと高速電子による反応により、発生するNOをほぼ100% N_2 まで還元できる。
- [0044] 本発明では前記排気ガスの主な被処理成分が、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 SO_2 、 SO_3 、 CO 、 CO_2 、 $VOCs$ 、 HC 、 H_2O のいずれかであること主に想定しているが、他のガス成分に対しても有効である。
- [0045] 前記被処理成分除去プラズマリアクタで発生させるプラズマの種類は特に限定されないが、難分解性のガス(CO_2 等)に関しては1000℃程度の高温(熱、高温、サーマル)非平衡プラズマを使用するのが有効である。これ以上のガス温度ではエネルギー効率の低下は避けられない。その他、前記プラズマを印加する工程は、交流又は直流電圧によるパルス放電方式、無声放電方式、コロナ放電方式、沿面放電方式、バリア放電方式、ハニカム放電方式、ペレット充填層放電方式、アーク放電方式、誘導結合型放電方式、容量結合型放電方式、マイクロ波励起放電方式、レーザ誘起放

電方式、電子線誘起放電方式、粒子線誘起放電方式、又はこれらの結合方式が使用できる。

- [0046] なお、本発明で使用される吸着剤プラズマリアクタ及び被処理成分除去プラズマリアクタは、図1、図2の構造に限定されるものではなく、プラズマを印加する各方式に従って、それに適した、考え得る種々の方式を採用することができる。
- [0047] 前記吸着剤プラズマリアクタ内部、又は被処理成分除去プラズマリアクタ内部、又はその下流のうち、少なくとも一個所に、還元を活性化するため触媒を配置することもできる。なお、触媒は、本処理装置の性能を向上させる補助的な手段であり、不可欠なものではない。
- [0048] 以上の排気ガス処理方法にもとづく排気ガス処理装置をディーゼルエンジン、ボイラ、ガスタービン、焼却炉のいずれかの燃焼システム中に設置する場合には、出力の一部を発電機により、電力に変え、プラズマリアクタを駆動することができる。
- [0049] 図3は第3の発明の実施形態の一例である。第2の発明に基づく、吸着剤プラズマリアクタ13及び被処理成分除去プラズマリアクタ14がガス流入口から排気口に向かい直列に配置された流路を複数準備し、切り替えできるように配置する。排気ガス11を上流より導入し、その中のNO_x等の被処理成分を吸着剤プラズマリアクタ13内の吸着剤に吸着させる。なお、本発明では吸着剤プラズマリアクタ13のみでも実施できるが、被処理成分除去プラズマリアクタ14を用いるとさらに効率が良くなる。
- [0050] その後、図4に示すように流路の切り替えを行い、排気ガス11を別の吸着剤で処理する一方、純度90vol%以上の窒素ガス12を吸着後の吸着剤に流し、プラズマ電源15のON/OFFを切り替えることで脱着、再生させる。脱着後の吸着剤は新たに排気ガスの吸着に利用する。放出されたNO_x等の被処理成分は高濃度化され、下流に配置された被処理成分除去プラズマリアクタ14を用いて低いエネルギーで除去処理され、浄化排気ガス16として排気される。以上の方式により、排気ガス16は常に浄化された状態に保たれる。
- [0051] なお、吸着剤プラズマリアクタと被処理成分除去プラズマリアクター一体化されていても良い。
- [0052] 前記流路の切り替え方式は、図3、図4に示したような、弁切り替え方式あるいは図

5に示すような、回転式ロータ17を用いた切り替え方式でも良い。これにより流路切り替えが容易になる。

[0053] 図6は被処理成分除去時の流路が、単一のガス循環式であるような実施形態の一例である。排気ガス21を上流より導入し、その中のNO_x等の被処理成分を三方向弁28で2個の吸着剤23のいずれかに吸着させる。吸着後、三方向弁28で流路の切り替えを行い、純度90vol%以上の窒素ガス22をバルブ27を用いて、吸着後の吸着剤23に流し、プラズマ電源25をONすることで、吸着剤を脱着、再生させる。脱着後の吸着剤23は新たに排気ガスの吸着に利用する。放出されたNO_x等の被処理成分は高濃度化され、一時的にガスタンク30に蓄えられる。その後、ポンプ29により被処理成分除去プラズマリアクタ24の出口から入り口へと循環し、同時に電源25をONすることによってプラズマが発生し、被処理成分が24により除去処理され、最終的に浄化排気ガス26となって排出される。前記において、排気ガス21を上流より導入し、吸着剤23に吸着させ、その後、純度90vol%以上の窒素ガス22を吸着剤23に流し、プラズマ電源25をONすることで、吸着剤を脱着、再生させるが、純度90vol%以上の窒素ガス22の供給方向は、排気ガス21の供給方向と同一方向(並流)であっても良いし、反対方向(向流)であっても良い。どちらかという toward 向流のほうが吸着物を脱離しやすく好ましい。

[0054] なお、排気ガス処理装置自体に、ガス圧力を変化させて大気圧以下あるいは以上に変化させて、吸着及び脱着を促進することのできる排気装置を備えることができる。

[0055] また、窒素ガスを加熱又は冷却して、吸着及び脱着を促進することのできる装置をさらに備えることができる。

[0056] プラズマ処理は排気ガス中の酸素濃度等に敏感に依存するので、排気ガス流路中に、酸素濃度センサ等のガス濃度を制御するためのセンサを備えることが望ましい。その計測結果によりプラズマを制御する。

[0057] 吸着剤、被処理成分除去プラズマリアクタの目づまりを防ぐため、エアロゾル又は微粒子フィルタ等を、処理装置内に備えることが望ましい。ただし静電捕集、フィルタ等の効果により吸着剤プラズマリアクタがその性能を持つ場合は兼用することもできる。

- [0058] 脱着、プラズマ反応は湿度、温度に依存するので、排気ガス又は窒素ガスの除湿、加熱及び冷却手段を処理装置内に備えることが望ましい。その構造として一般的なミストラップや、電気ヒータによる加熱、ブローによる空気冷却があげられる。
- [0059] 本排気ガス処理装置をディーゼルエンジン、ボイラ、ガスタービン、焼却炉等の燃焼システム中に設置する場合には、出力の一部を発電機により、電力に変え、両プラズマリアクタを駆動することができる。
- [0060] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。
- [0061] 本発明により、低濃度で酸素を多量に含む燃焼装置からの排気ガス処理を吸着、脱着、窒素ガスの非熱プラズマ処理を組み合わせることにより、簡単な装置で原則として触媒や、付加的な処理を行わず乾式で高効率に処理できる。

実施例

- [0062] 本実施例の実験装置の概略図を図7に示す。乾燥窒素ガス(純度99%、以下窒素と呼ぶ)31、乾燥空気(以下空気と呼ぶ)32、乾燥窒素希釈2%NOガス(以下NOと呼ぶ)33を混合して、3台のマスフローコントローラ34で所定の流量及び酸素、窒素、NO濃度に調整し、混合したモデル排気ガスを、三方向弁35aを通過させ、未使用のゼオライト吸着剤ペレット(MS-13X、Merck KGaA社製)を充填した吸着剤プラズマリアクタ36内に流し込み、吸着させた。その後、窒素又は空気を流しながら吸着剤プラズマリアクタ36にパルス高電圧電源38により電圧を印加して、非熱プラズマを発生させ、吸着したNOを脱着させた。また、3個の3方向弁35a, 35b, 35cを開閉して、下流の被処理成分除去プラズマリアクタ37に脱着したNOを導入し、プラズマによる浄化処理を行った。
- [0063] 吸着剤プラズマリアクタ36の外形は図1に示したものと同様な石英管で、内直径20mm、外直径26mm、石英管全長450mm、ペレット及び銅網電極の長さは56mmであった。また被処理成分除去プラズマリアクタ37の外形は図2に示したものと同様な石英管で、内直径20mm、外直径26mm、石英管全長450mm、銅網電極の長さは260mmであった。
- [0064] NO 、 NO_2 、 NO_x 、 O_2 の濃度は、ガス分析器(堀場製作所製、PG-235)39を用いて測定

した。処理後のガスは排気路40から排気した。41はオシロスコープ及び電流電圧プローブである。

- [0065] プラズマ電源38にはIGBTパルス高電圧電源(増田研究所製、PPCP Pulsar SMC(30/1000))を使用した。図8にその回路図を示す。図8において、42は直流電源であり、AC200V、最大7Aまでの出力が可能である。43はゲート駆動回路、44は高電圧タンクであり、COはコンデンサである。IGBTにより1.5〜1.9kVの電圧がスイッチングされる。45はパルストランスであり、その比率は1:20とした。46は磁気パルス圧縮手段である。47は高電圧出力であり、9Hz〜1kHz、35kVとした。両プラズマリアクタへの印加電圧、電流、瞬時電力の波形をオシロスコープ(横河電機社製DL1740)と高電圧プローブ、電流プローブ(SonyTektronix社製、P6015A及びP6021)で測定し、瞬時電力の積分値から消費電力を求めた。
- [0066] 吸着プロセスでは、空気とNOを混合して500ppmに調整したガスを流量2.0L/minで120分間、吸着剤プラズマリアクタ36内のMS-13Xに吸着させた。NOの排気濃度を図9に示す。120分に渡って80%以上吸着が続いた。
- [0067] 吸着後、被処理成分除去プラズマリアクタ37による脱着プロセスでは、空気2.0L/min又は窒素2.0L/minのプラズマを流して行った。パルス高電圧の周波数は420Hz、ピーク電圧を31〜33kVである。図10に結果を示す。脱着したNOの一部は酸化されておりNO₂になっているため、図10ではNO_x(=NO+NO₂で定義する)の濃度も併記した。図10から窒素プラズマを用いた方が、空気プラズマを流した場合と比べて、より高濃度で大量に脱着していることが分かる。
- [0068] なお、被処理成分除去プラズマリアクタ37の種類によっては、ガス中の酸素と窒素の反応により、100℃程度の低温でも、NO_xが新たに発生する場合もあることが知られているが、本実施例で使用した被処理成分除去プラズマリアクタ37では、NOの吸着を行わない場合には、NO_xの排出は起こらないことを、あらかじめ確認している。すなわち、図10のNO_xは脱着により発生したものと確認した。
- [0069] 図11に窒素で脱着したNO_xを下流の被処理成分除去プラズマリアクタ37で処理した場合の結果を示す。消費電力36Wで、95%以上の除去が可能である。
- [0070] 図12及び図13にそれぞれ、空気及び窒素を用いた場合の吸着剤プラズマリアクタ

36への印加電圧、電流、瞬時電力の波形を示す。瞬時電力は、 $V > 0$ となる領域で V と I をかけ合わせて表示した。両図ともほぼ同様の波形を示し、瞬時電力の積分値から求めた消費電力は11W程度であり、ほぼ同じ値であった。

[0071] 以上の結果から、同じ電力で大量の脱着が可能な、窒素プラズマの有効性が確かめられた。

[0072] 図14は窒素プラズマ2.0L/minによる種々の条件での NO_x 還元の実験結果である。電圧、周波数、メッシュの長さを変えて、エネルギー密度比SEDと除去可能な最大の NO_x の濃度を計測した。ここでSEDとは単位処理ガス体積あたりの投入エネルギーであり、 $\text{SED} = 60P/Q$ (J/L)で定義される。ここで、 P :放電電力(W)、 Q :ガス流量(L/min)である。図から500ppm濃度のNOなら250J/L(電力換算8.3W)で、1000ppm濃度のNOなら約500J/L(電力換算16.7W)で、NOを N_2 に100%還元できることがわかる。

[0073] 図15は酸素濃度がプラズマ反応に与える影響を調べた結果である。実験条件は、電源の周波数420Hz、 $V=30\text{kV}$ 、 $Q=2.0\text{L/min}$ 、NO初期濃度500ppmである。プラズマ電力は図14から計算される最小の電力値より大きい28Wを投入している。空気と窒素を混合することで酸素濃度を調節した。図15より、酸素濃度が0%の時には、ほぼ100%のNO除去が達成できているが、酸素濃度が増加するにつれてNO除去量は低下し、 NO_2 あるいは、図には示していないが少量の HNO_3 、 N_2O_5 、 N_2O 等に変換される割合が大きくなる。酸素濃度が6%以上で10%に近づくとNOの大部分は NO_2 等に変換され、実質的な公害の処理はほとんど行われていない。

[0074] 以上から、酸素を少なくとも10%含むガス、あるいは純度90%以下の窒素ガスでは、 NO_x の100%に近い除去はプラズマのみでは困難なことがわかる。この結果から、酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスとして、ディーゼルエンジンから排出される排ガスの一部を適用することができる。この場合は、ディーゼルエンジンから排出される排ガスを有効利用できる。

[0075] そもそも実際の燃焼ガスを窒素プラズマ(非酸素プラズマ)で直接処理することは、その中に数%程度の酸素がもともと含まれている場合が多いので、以上の結果から困難である。被処理成分を一度吸着させて、窒素で脱着、処理する本発明の優位性はこの点にある。

産業上の利用可能性

- [0076] 本発明の装置は、ディーゼルエンジン、ボイラ、ガスタービン、焼却炉等の燃焼システム中に設置することができる。

請求の範囲

- [1] 排気ガス中の被処理成分を吸着剤に吸着させる工程と、
その後、酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスを前記吸着剤に流入させる工程と、
前記吸着剤に非熱プラズマを印加する工程を含む排気ガス処理方法であって、
前記排気ガス中の被処理成分を吸着剤に吸着後、前記窒素ガスを吸着剤に流し、放電を発生させ前記窒素ガスの非熱プラズマを吸着剤に印加し、被処理成分の脱着処理及び吸着剤の再生を行うことを特徴とする排気ガス処理方法。
- [2] 請求項1の処理後に、下流又は一体化して配置された、非熱プラズマリアクタにより前記窒素ガスのプラズマを脱着した被処理成分に印加し除去する工程をさらに備えた請求項1に記載の排気ガス処理方法。
- [3] 前記吸着剤が、平均細孔直径0.1〜5nmのゼオライトである請求項1に記載の排気ガス処理方法。
- [4] 前記排気ガスが燃焼排気ガスであり、その被処理成分が、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_5 、 SO_2 、 SO_3 、揮発性有機化合物(VOCs)、ダイオキシン類に代表される環境汚染物質、炭化水素、 CO 、 CO_2 及び水蒸気(H_2O)から選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の排気ガス処理方法。
- [5] 前記酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスが、ディーゼルエンジンから排出されるガスの一部である請求項1に記載の排気ガス処理方法。
- [6] 前記窒素ガスプラズマガス温度が1000K以下である請求項1に記載の排気ガス処理方法。
- [7] 前記プラズマを印加する工程が、交流又は直流電圧によるパルス放電方式、無声放電方式、コロナ放電方式、沿面放電方式、バリア放電方式、ハニカム放電方式、ペレット充填層放電方式、又はこれらの結合を用いた請求項1に記載の排気ガス処理方法。
- [8] 前記プラズマを印加する工程が、交流又は直流電圧によるアーク放電方式、誘導結合型放電方式、容量結合型放電方式、マイクロ波励起放電方式、レーザー誘起放電方式、電子線誘起放電方式、粒子線誘起放電方式、又はこれらの結合を用いた請

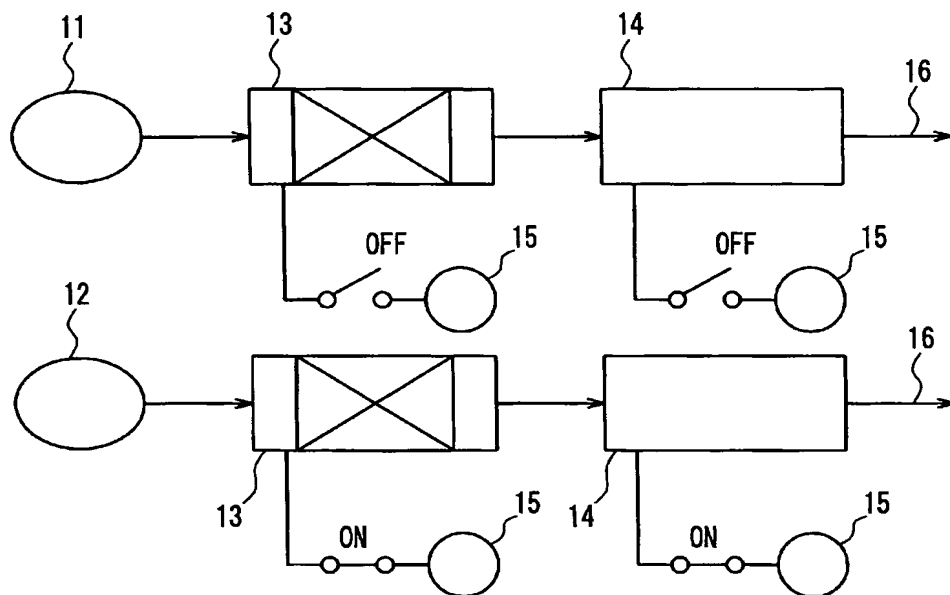
求項1に記載の排気ガス処理方法。

- [9] 前記吸着剤内部、又はプラズマリアクタ内部、又はその下流のうち、少なくとも一個所に、触媒が配置されている請求項1又は3に記載の排気ガス処理方法。
- [10] 排気ガス中の被処理成分を吸着剤に吸着させる吸着部と、
酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスを吸着剤に流入させるガス流路と、
前記吸着剤に非熱プラズマを印加するリアクタを含む排気ガス処理装置であって、
前記排気ガス中の被処理成分を吸着剤に吸着し、前記窒素ガスを吸着剤の存在する流路に流し、放電を発生させ前記窒素ガスの非熱プラズマを吸着剤に印加し、
前記被処理成分の脱着処理及び吸着剤を再生する手段を含むことを特徴とする排気ガス処理装置。
- [11] 前記排気ガス処理装置が、ディーゼルエンジン、ボイラ、ガスタービン、焼却炉のいずれかの燃焼システム中に設置されている請求項10に記載の排気ガス処理装置。
- [12] 吸着剤にプラズマを印加するリアクタと、被処理成分除去のためのプラズマリアクタが、ガス流入口から排気口に向かい直列に配置された流路を複数準備し、切り替えできるように配置した請求項10に記載の排気ガス処理装置。
- [13] 前記流路の切り替え方式が、弁切り替え方式又は回転式ロータ方式である請求項12に記載の排気ガス処理装置。
- [14] 前記被処理成分の脱着、無害化処理時の流路が、ガス循環式である請求項10に記載の排気ガス処理装置。
- [15] 前記排気ガス処理装置に、ガス圧力を変化させて大気圧以下あるいは大気圧以上に変化させて、吸着及び脱着を促進する排気装置をさらに備えた請求項10に記載の排気ガス処理装置。
- [16] 前記排気ガス処理装置に、排気ガス又は窒素ガスを加熱又は冷却して、吸着及び脱着を促進する装置をさらに備えた請求項10に記載の排気ガス処理装置。
- [17] 前記排気ガス処理装置に、排気ガス中の酸素濃度センサを含むガス計測装置をさらに備えた請求項10に記載の排気ガス処理装置。
- [18] 前記排気ガス処理装置に、排気ガス中のエアロゾル及び微粒子捕集装置をさらに備

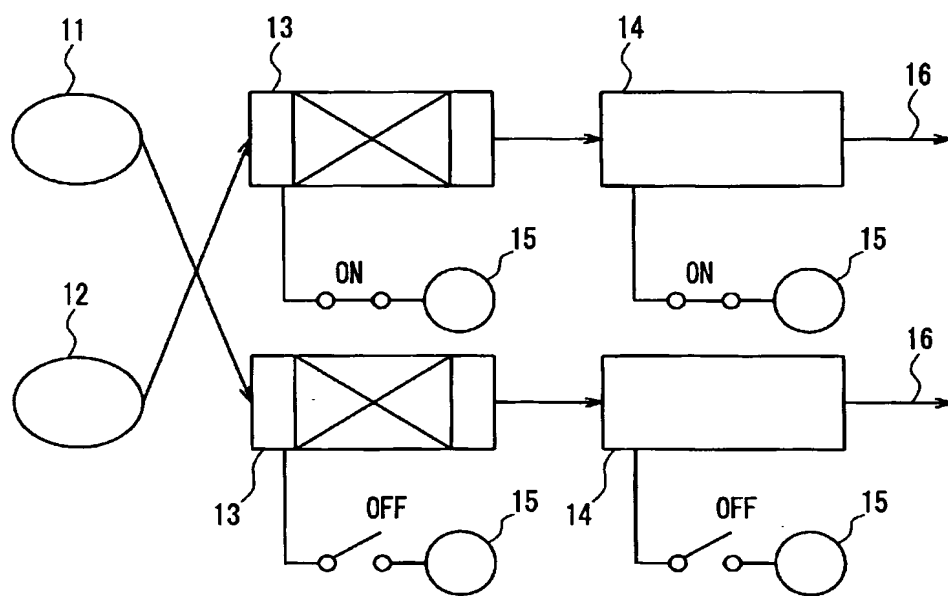
えた請求項10に記載の排気ガス処理装置。

- [19] 前記排気ガス処理装置に、排気ガス又は窒素ガスの湿度調整手段をさらに備えた請求項10に記載の排気ガス処理装置。
- [20] 前記酸素濃度10vol%以下で純度90vol%以上の窒素ガスが、ディーゼルエンジンから排出されるガスの一部である請求項10に記載の排気ガス処理装置。

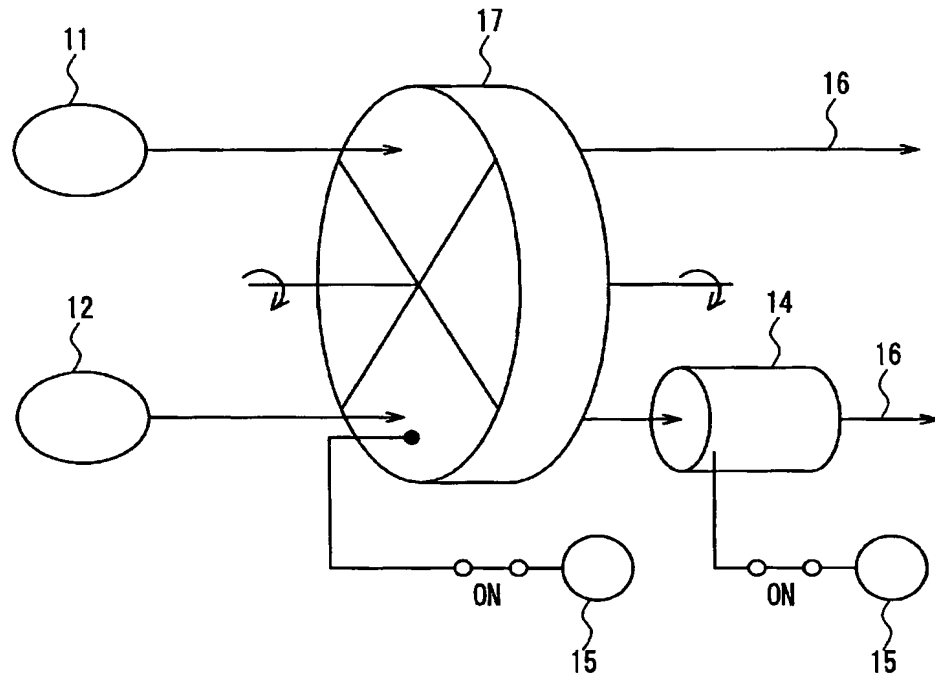
[図3]



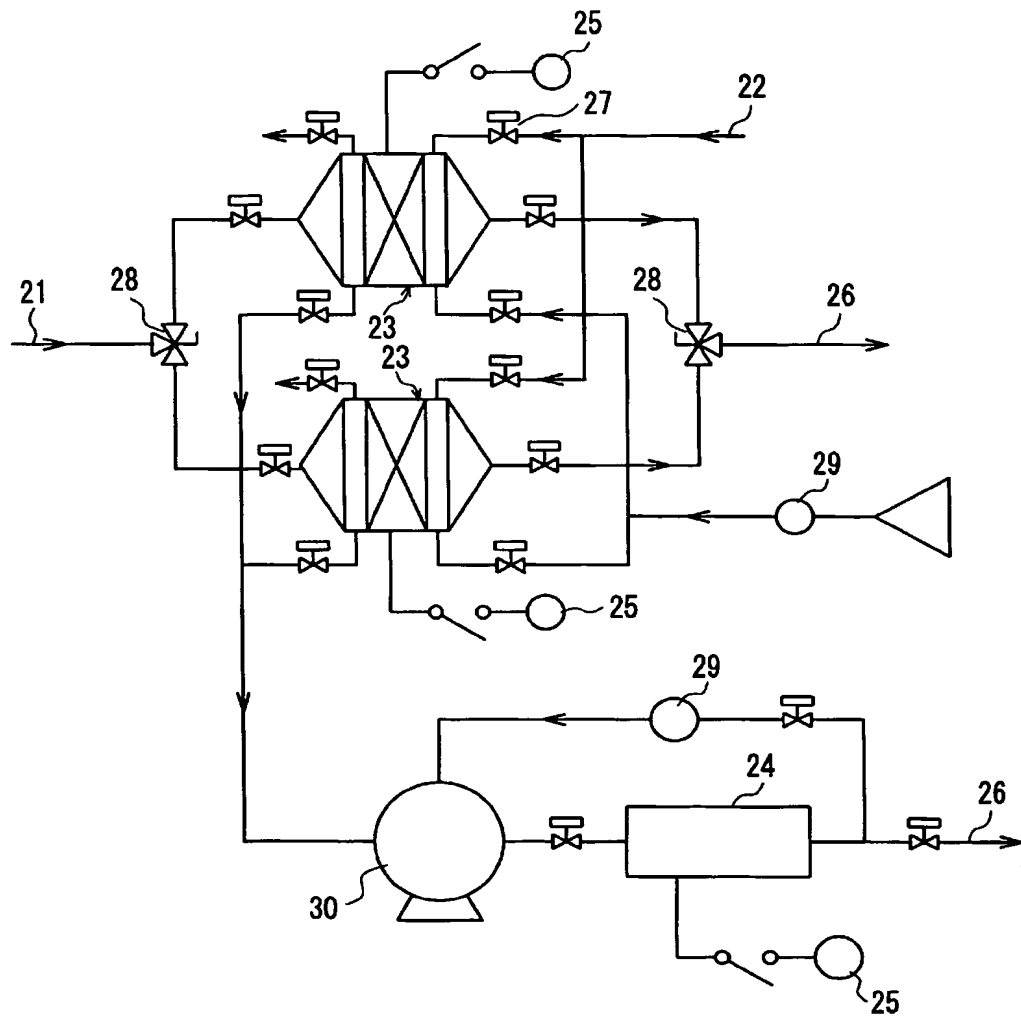
[図4]



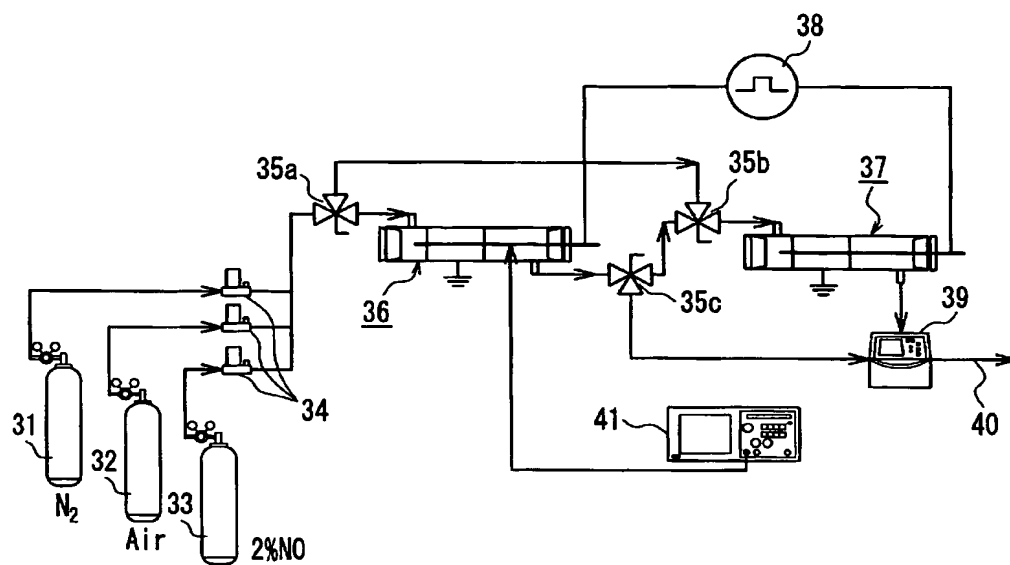
[図5]



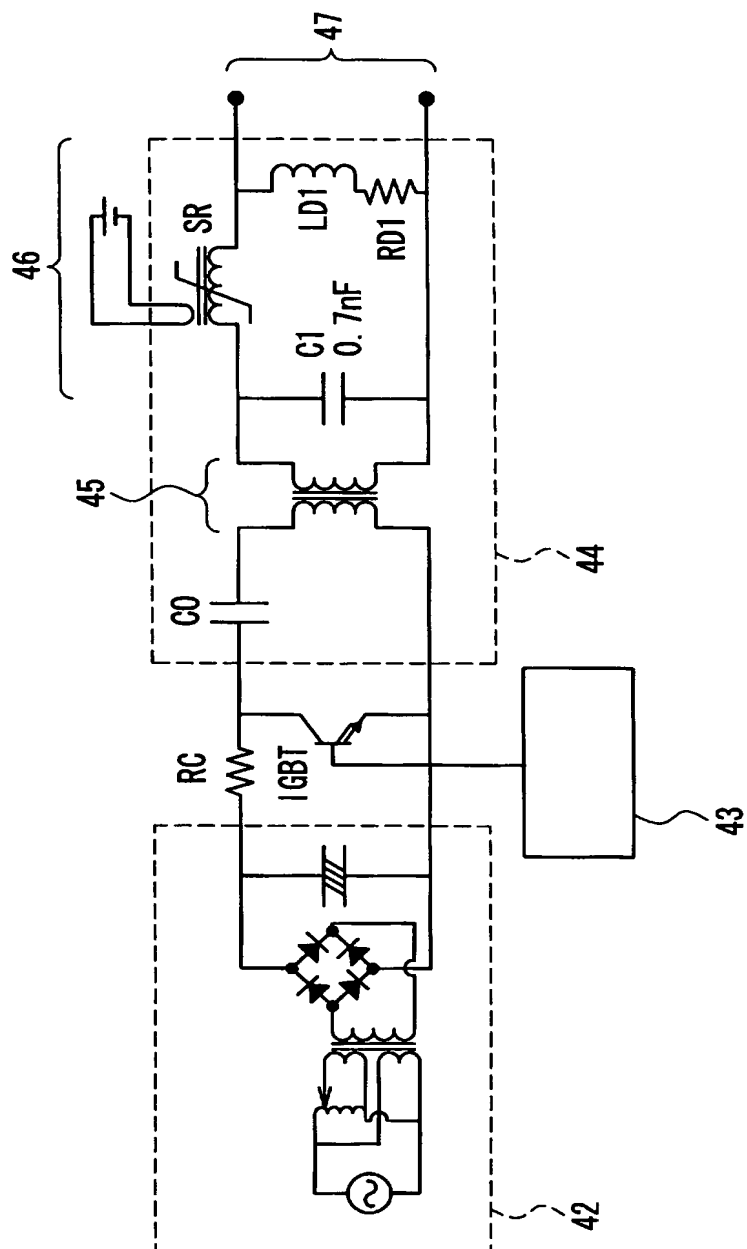
[図6]



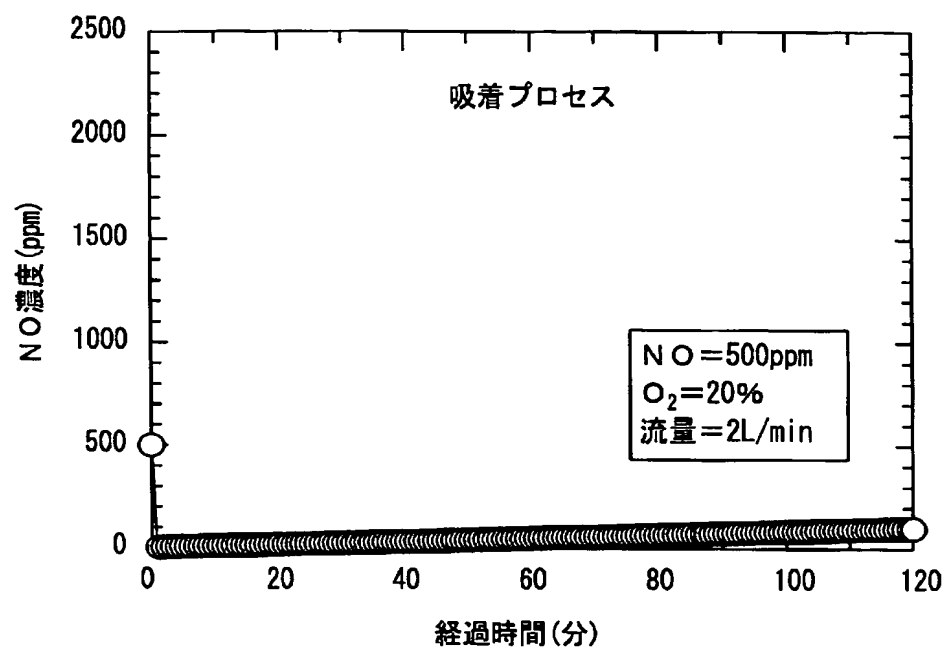
[図7]



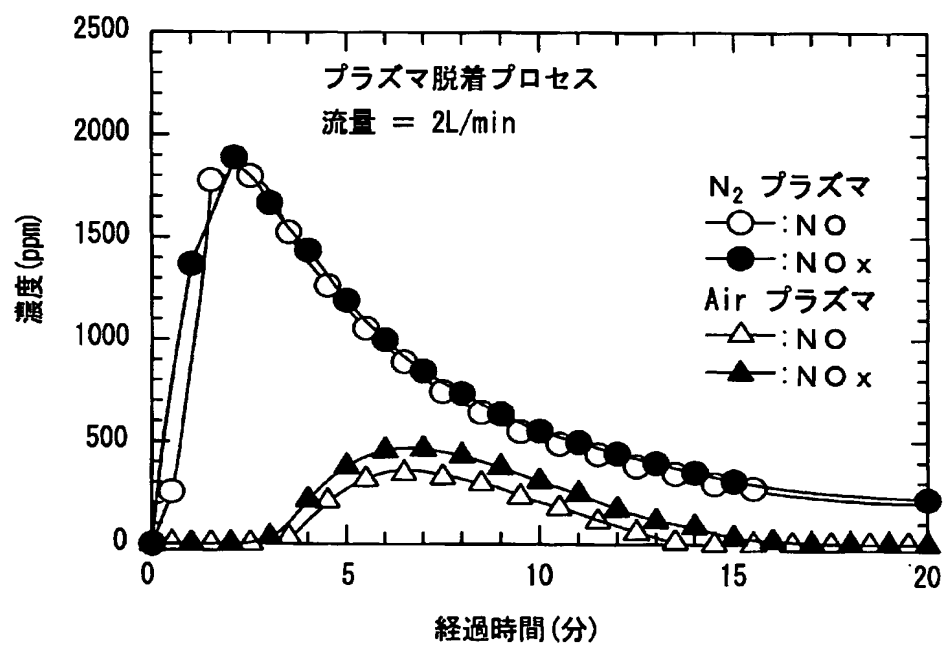
[図8]



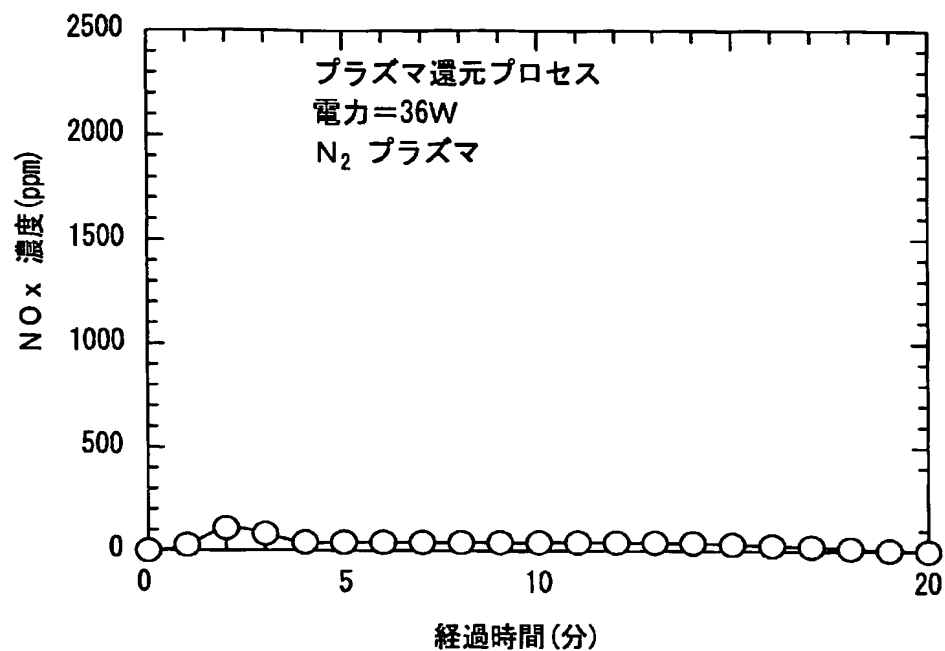
[図9]



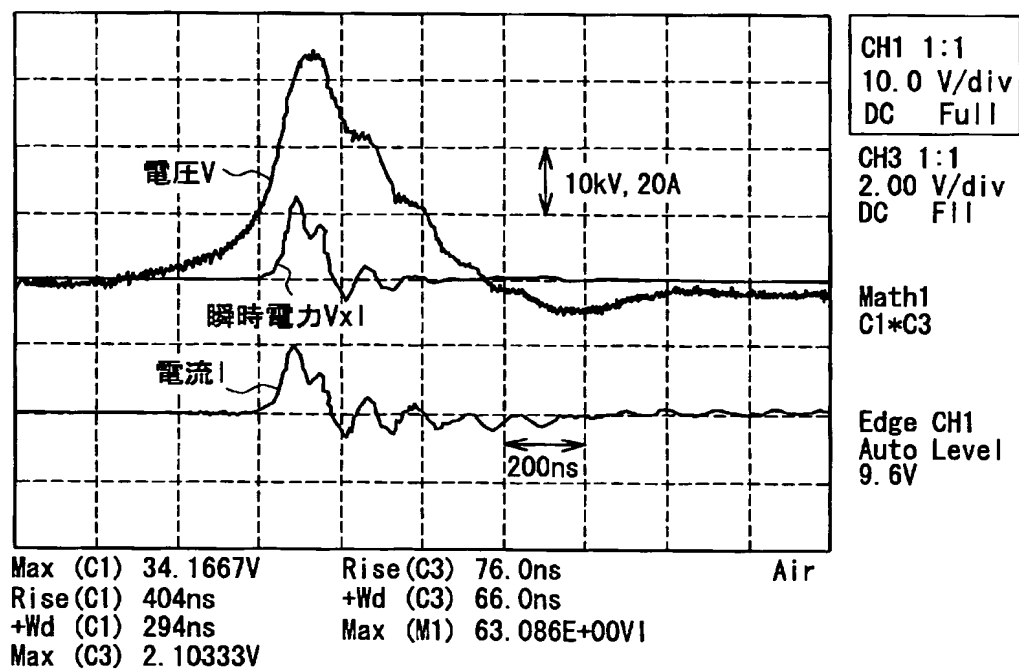
[図10]



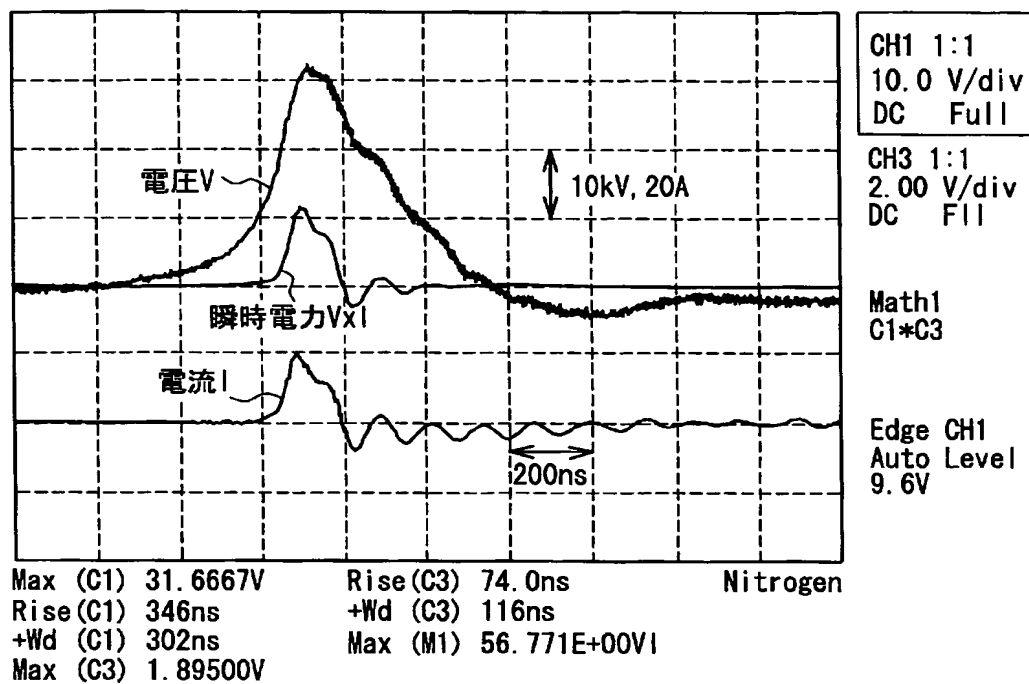
[図11]



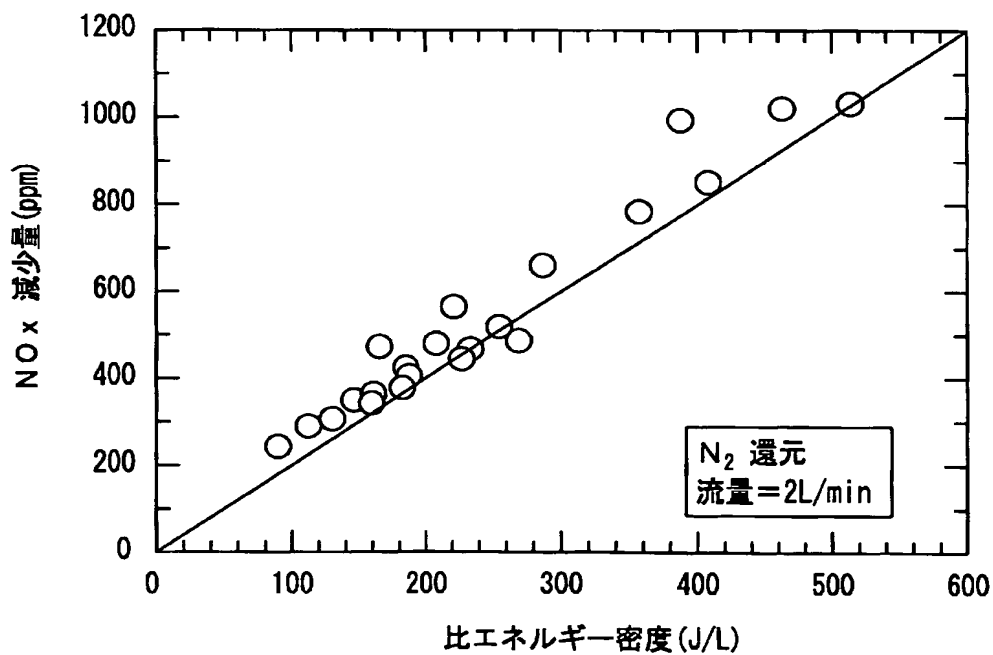
[図12]



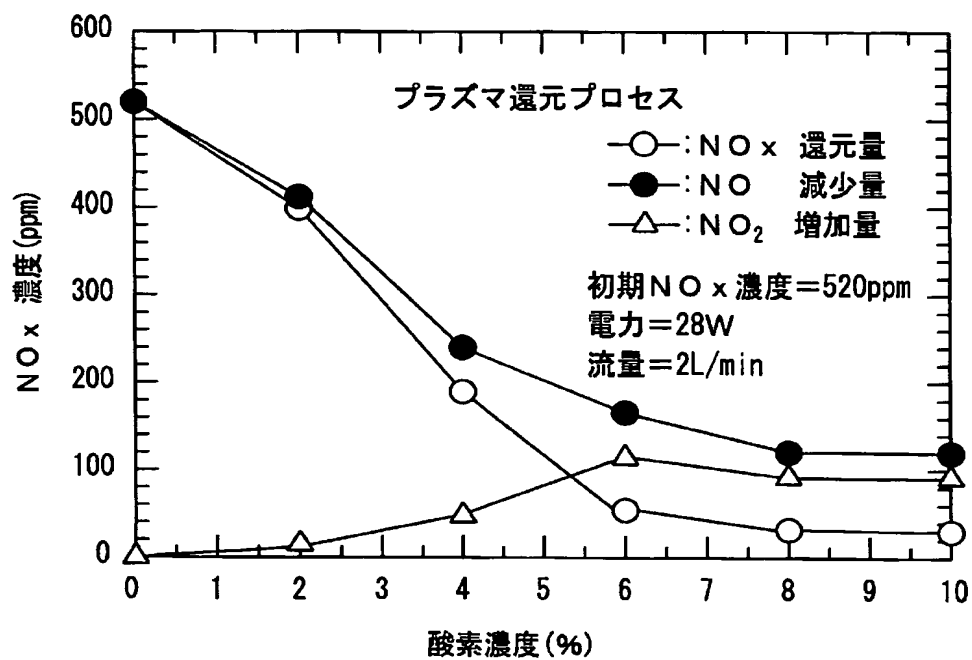
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D53/60, B01D53/44, B01D53/62, B01D53/70, B01D53/72,
F01N3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D53/02-53/12, 53/34-96, F01N3/00-3/02, 3/04-3/38, 9/00-9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-114351 A (Kabushiki Kaisha Sandensha), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims 2, 3, 4, 9, 10, 11; Par. Nos. [0002], [0005], [0018], [0040], [0043], [0053], [0074], [0075] (Family: none)	1-20
A	JP 2000-170523 A (Institut Francais du Petrole), 20 June, 2000 (20.06.00), Par. Nos. [0009] to [0015] & US 6508057 B1 & FR 1008379 A1 & FR 2787037 A1	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 November, 2004 (08.11.04)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014737

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-115531 A (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), 19 April, 2002 (19.04.02), Par. Nos. [0026], [0027] (Family: none)	1-20
A	JP 7-213859 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 15 August, 1995 (15.08.95), Par. Nos. [0013], [0014] (Family: none)	5,20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B01D53/60, B01D53/44, B01D53/62, B01D53/70, B01D53/72, F01N3/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B01D53/02-53/12, 53/34-96, F01N3/00-3/02, 3/04-3/38, 9/00-9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2004
日本国登録実用新案公報	1994-2004
日本国実用新案登録公報	1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-114351 A (株式会社三電舎) 1999. 04. 27, 請求項2, 3, 4, 9, 10, 11, 段落0002, 0005, 0018, 0040, 0043, 0053, 0074, 0075 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2000-170523 A (アンスティテュ フランセ デュ ペトロール) 2000. 06. 20, 段落0009-0015 & US 6508057 B1 & FR 1008379 A1 & FR 2787037 A1	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 11. 2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

目代 博茂

4 Q

3338

電話番号 03-3581-1101 内線 3420

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-115531 A (株式会社いすゞセラミックス研究室) 2002. 04. 19, 段落0026, 0027 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 7-213859 A (三菱重工業株式会社) 1995. 08. 15, 段落0013, 0014 (ファミリーなし)	5, 20